

守屋 邦彦, 吉野 浩和

Kunihiko MORIYA and Hirokazu YOSHINO

1 緒 言

近年, 半導体や液晶工場におけるクリーンルーム内化学汚染が問題となっており¹⁾, その発生源の1つとしてエアフィルタからの脱ガスが挙げられている。これに伴ない, 各エアフィルタメーカーから各種アウトガス対策フィルタが販売されている。これらフィルタのアウトガスの検証はメーカーによりなされており, その結果も公表されている。しかしながら, これらの検証はメーカー毎に諸条件が異なり, 単純に比較することが難しい。

そこで本研究では, 4社のメーカーから発売されているエアフィルタを使用し, 同一条件下にてアウトガス[ギ酸イオン(HCOO^-), アンモニウムイオン(NH_4^+), ホウ素, リンおよび有機物]の横並び評価を行った。また, 空気質中では少量でも, シリコンウェハに付着し易い有機物(フタル酸エステル類等)が存在するので, それを評価するためにエアフィルタ下に一定時間シリコンウェハを曝露し, ウェハに付着した有機物量の評価も合わせて行った。

2 実 験

2.1 実験装置

クリーンルーム内に設置した実験装置を Fig. 1 に示す。装置上部に設置したファンユニットにて, エアフィルタに通気した。ケミカルフィルタはクリーンルーム中の有機化合物を吸着除去する目的で設置した。また, このときの風速はエアフィルタ直下で測定した。空気質のサンプリングポイントは, エアフィルタ上流(Sampling ①)およびエアフィルタ下流(Sampling ②)とし, シリコン

ウェハはクリーンブース内にステンレス製治具を用いて設置した。

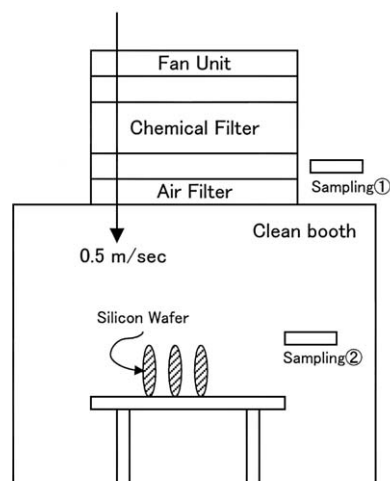


Fig.1 The schematic diagram of experimental apparatus.

2.2 実験条件

通気速度は, 0.5 m/s とした。空気質のサンプリングは通気開始 144 時間後から行った。有機成分については, Tenax-TA 充填管に捕集しガスクロマトグラフ-質量分析法(GC-MS)で測定した(諸条件は Table 1 に示す)。イオン成分およびホウ素, リンについてはインピンジャーを用いて超純水に捕集し, それぞれ, イオンクロマトグラフ法(IC)および誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)で測定した。168 時間曝露したシリコンウェハは, 昇温加熱脱離(TD)により付着物を Tenax-TA 充填管に捕集し GC-MS にて測定した。

Table 1 GC-MS conditions.

Column	HP - 1 I.D. 0.25 mm × 60 m df = 0.25 μm
Column Temp.	50 (1 min Hold) - 300 (14 min Hold) (Rate 10 /min)
Detector	MSD(Mode : SCAN 20 - 550 mass)
Injector	TCT(Thermal Desorption Cold Trap Condition) • Cryofocussing - 130 • Precool Time 3 min • Desorption Temp. 250 • Desorb Time 10 min • Injection Temp. 280 • Injection Time 1 min

2.3 試験サンプル

本実験で使用した，フィルタについて Table 2 に示す。

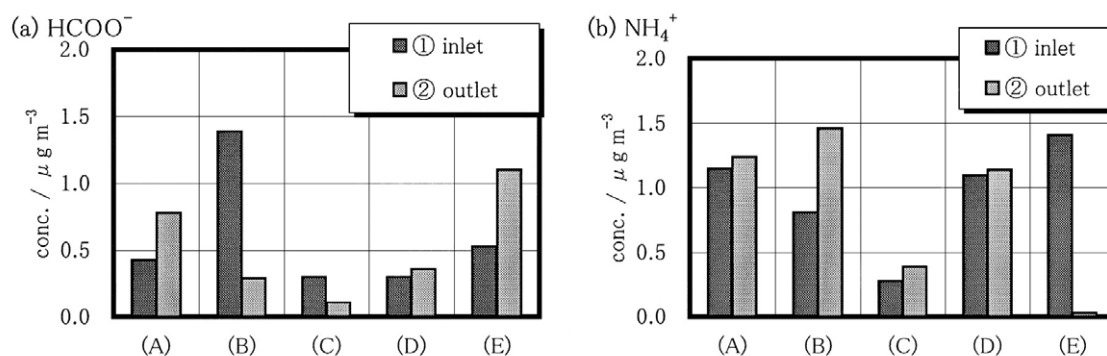
Table 2 Air filters.

name	type	material	manufacturer
(A)	general purpose	grass fiber	α
(B)	controlled out-gas	grass fiber	α
(C)	controlled out-gas	grass fiber	β
(D)	controlled out-gas	PTFE	γ
(E)	controlled out-gas	grass fiber	σ

3 結 果

3.1 イオン成分

HCOO⁻ および NH₄⁺ についての成分量変化を Fig. 2

Fig. 2 Influence of the air filter on ion concentration : (a) HCOO⁻, (b) NH₄⁺.

3.2 ホウ素およびリン

ホウ素の成分量変化を Fig. 3 に示す。汎用フィルタ (A) から多量のアウトガスが確認された。これは，エアフィルタを構成するガラス繊維に起因するものと思われる。アウトガス対策フィルタはホウ素フリーのガラス繊維を使用しており，アウトガスは見られなかった。また，

に示す。フィルタ (E) ではフィルタ通過後 HCOO⁻ が増大しており NH₄⁺ が減少していることがわかる。フィルタ (E) にはホウ素を捕集するためにキレート剤が添着されていることがわかっている。今回の結果から，このキレート剤は COO 系であることが推測され，HCOO⁻ はフィルタからのオフガスと見ることができ。また，フィルタ (B) では (E) とは逆に NH₄⁺ が増大し HCOO⁻ が減少していた。フィルタ (B) および (E) の結果から，フィルタ (B) にアミン系のキレート剤が添着されていると推察できる。フィルタ (C) についても若干この傾向が見られた。汎用フィルタ (A) およびフィルタ (D) ではフィルタ前後でイオン成分の変化は観察されなかった。

フィルタ (E) では添着しているキレート剤によってホウ素を吸収していることが観察できた。フィルタ (B) (C) でもホウ素を吸収しており，この結果もイオン成分項での結果同様キレート剤添着の可能性を示唆している。

汎用フィルタおよび全ての対策フィルタからリンのアウトガスは検出されなかった (Fig. 4)。

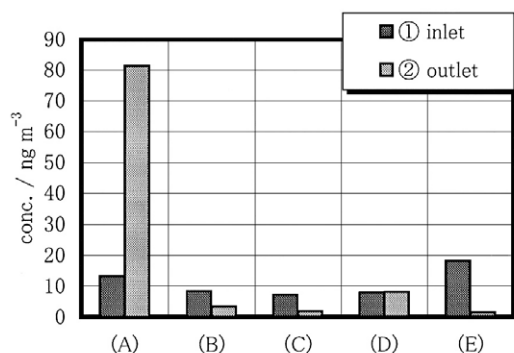


Fig. 3 Influence of the air filter on boron concentration.

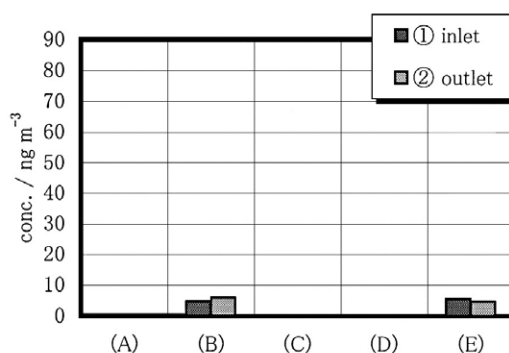


Fig. 4 Influence of the air filter on phosphorus concentration.

3. 3 有機成分

汎用フィルタ (A) および対策フィルタ (B) 通過後の空気質の GC-MS TIC を Fig. 5 に示す。リテンションタイム (r. t.) = 10 min 以下の低沸点有機物は上流の空気質に起因しており、フィルタからのアウトガスではない。このパターンから対策フィルタ (B) からは、アウトガスがほとんど出ていないことがわかる。一方、汎用フィルタ (A) からは r. t. = 19-28 min にアウトガスと見られるピークが確認された。このアウトガスはエアフィルタの構成部材である接着剤から発生しているものと考えられる。他の対策フィルタでも、r. t. = 10 min 以上では対策フィルタ (B) と同様の結果であった。各空気質の全有機物

(TOC) 濃度を Table 3 に示す。表中の - は、エアフィルタ後から前の TOC を差し引いたものであり、フィルタからのアウトガスを示している。対策フィルタでは測定誤差と思われるバラツキはあるものの全て $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であるのに対して、汎用フィルタ (A) では $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ でありアウトガスが出ていることが解かった。

曝露ウェハに付着した有機物の測定結果においても、汎用フィルタ (A) 下に曝露したものが大きかった。対策フィルタ全てについても若干アウトガスが発生しており、その中でもフィルタ (C) の発生量が多かった。しかしながら、1 週間という曝露期間を考慮すると問題のないレベルと思われる。

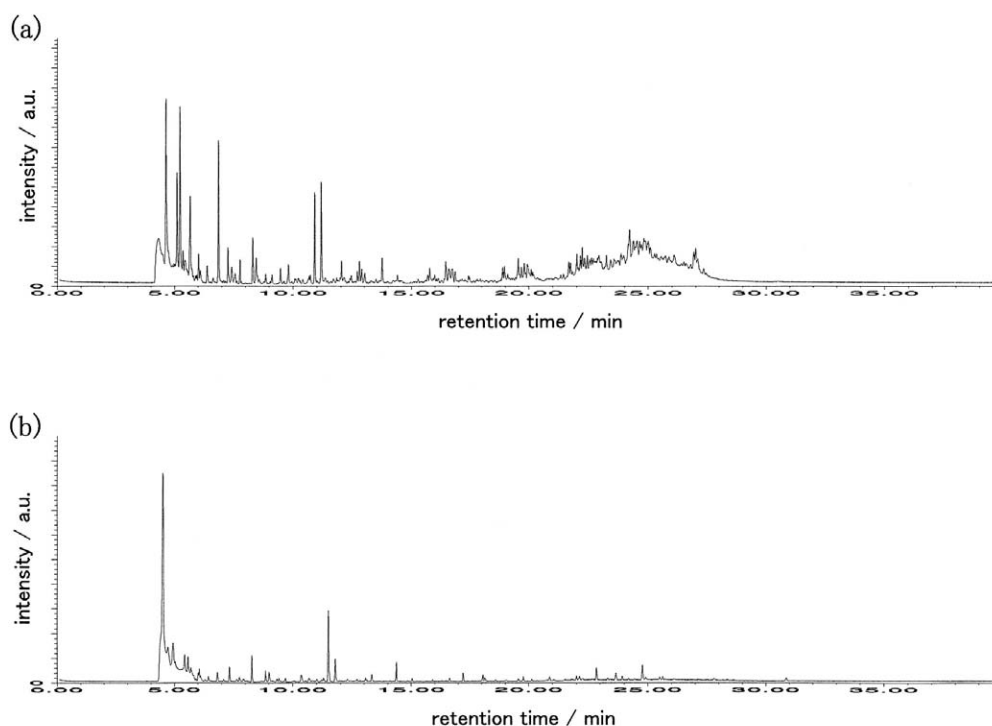


Fig. 5 GC-MS TIC : (a) filter for general purpose, (b) filter provided against out-gas.

Table 3 Results for total organic compounds.

filter	inlet / $\mu\text{g m}^{-3}$	outlet / $\mu\text{g m}^{-3}$	- / $\mu\text{g m}^{-3}$	exposed wafer / ng cm^{-2}
(A)	2.3	5.6	3.3	10.1
(B)	2.0	1.4	-0.6	1.5
(C)	1.7	2.1	0.4	2.6
(D)	3.0	3.9	0.9	1.3
(E)	2.8	3.6	0.8	1.6

4 まとめ

- (1) 汎用品は対策品と比較して、ホウ素および有機物のアウトガスが大量に出ていた。
- (2) ガラス繊維を基材とした対策フィルタには、ホウ素の吸収を目的としてキレート剤が添着されていると考えられる。そのため、そのキレート剤に対応したイオン成分(HCOO^- もしくは NH_4^+)が、少量ながらアウトガスとして発生していた。
- (3) 対策フィルタからのホウ素およびリンのアウトガスは認められなかった。ガラス繊維基材のフィルタで

は、ホウ素の吸収が認められた(キレート剤の効果と思われる)。

- (4) 有機物(シリコンウェハに付着しやすい有機物も含めて)のアウトガスも、対策品からはほとんど発生しなかった。

文 献

- 1) 斉木篤, 呂俊民, 藤本武利, 半導体プロセス環境における化学汚染とその対策, (株)リアライズ社(1997)



著 者

氏名 守屋 邦彦

Kunihiro MORIYA

所属 日本ピュアテック株式会社
研究開発部



著 者

氏名 吉野 浩和

Hirokazu YOSHINO

所属 日本ピュアテック株式会社
研究開発部